

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平5-73793

⑬ Int. Cl.<sup>9</sup>  
C 08 D 175/04  
// C 08 G 18/10

識別記号  
PHN  
FHP  
NFT

庁内整理番号  
8620-4 J  
8620-4 J  
8620-4 J

⑭ 公告 平成5年(1993)10月15日

請求項の数 2 (全9頁)

⑮ 発明の名称 耐チツピング塗料用組成物

⑯ 特 願 平1-54575

⑰ 公 開 平2-191686

⑱ 出 願 平1(1989)3月7日

⑲ 平2(1990)7月27日

優先権主張 ⑳ 昭63(1988)10月11日㉑ 日本(JP)㉒ 特願 昭63-255650

㉓ 発 明 者 松 永 俊 滋 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

㉔ 発 明 者 秋 山 一 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

㉕ 発 明 者 田 口 善 男 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

㉖ 出 願 人 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

㉗ 審 査 官 橋 本 栄 和

㉘ 参 考 文 献 特開 昭63-86715 (JP, A) 特開 昭63-183913 (JP, A)  
特開 昭63-301215 (JP, A) 特開 昭61-172857 (JP, A)  
特開 昭58-191778 (JP, A) 特開 昭60-161417 (JP, A)

1

2

## ⑲ 特許請求の範囲

1  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネートを含む有機ポリイソシアネートとポリオール類とからのイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー(a)のブロック化剤(b)によるブロック化ウレタンプレポリマー(1)と、

ポリオキシアルキレンポリアミン①、(ポリ)アルキレンポリアミンのオキシアルキレンエーテル②、ポリオキシアルキレンポリアミンのケチミン③およびポリアミド化合物のケチミン④からなる群より選ばれる化合物②とからなり、一液性・焼付け硬化型であることを特徴とする耐チツピング塗料用組成物。

2 ブロック化剤(b)が、オキシル化合物および/またはラクタム類である請求項1記載の組成物。

## 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は耐チツピング塗料用組成物に関する。

## 〔従来の技術〕

従来、耐チツピング塗料として使用できる一液

型ウレタン塗料としては、トリレンジイソシアネートなどの有機ポリイソシアネートを使用したブロック化ウレタンプレポリマーとポリオキシアルキレンポリアミンとからなるものがある(例えば特開昭59-226062号公報)。

## 〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、この組成物は比較的低温、短時間(たとえば120℃、15分)での加熱処理で十分な密着性(硬化性)が得られず、また耐チツピング性も不十分という問題点がある。

## 〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは比較的低温、短時間での加熱処理で十分な密着性(硬化性)を有し、かつ塗着性、耐チツピング性、貯蔵安定性に優れた塗料組成物について鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち本発明は、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネートを含む有機ポリイソシアネートとポリオール類とからのイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー(a)のブロック化剤(b)によるブロック化ウレタンプレポリマ

BEST AVAILABLE COPY THIS PAGE BLANK (USPTO)

3

一(1)と、

ポリオキシアルキレンポリアミン①、(ポリ)アルキレンポリアミンのオキシアルキレンエーテル②、ポリオキシアルキレンポリアミンのケチミン③およびポリアミド化合物のケチミン④からなる群より選ばれる化合物②]とからなり、一液性・焼付け硬化型であることを特徴とする耐チツピング塗料用組成物である。

本発明において、ブロック化ウレタンプレポリマー(1)としては、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ 、 $\alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネート、[以下TMXDIともいう。]を含む有機ポリイソシアネートと高分子ポリオールおよび/または低分子ポリオールからなる平均官能基数2.01以上のポリオール類とから誘導される末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーのブロック化物が挙げられる。

TMXDIを含む有機ポリイソシアネートにおいて、TMXDIとしては0-、m-、p-体およびこれらの混合物が挙げられる。好ましくはm- 20 TMXDIである。

TMXDI以外の有機ポリイソシアネートとしては、脂肪族ポリイソシアネート[ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート、リンジイソシアネートなど]、脂環式ポリイソシアネート[水添ジフェニルメタンジイソシアネート(水添MDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、イソホロンイソシアネート、シクロヘキサレンジイソシアネート(CHDI)、水素化トリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネートなど]、芳香族ポリイソシアネート[トリレンジイソシアネート(TDI)、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなど]およびこれらの二種以上の混合物が挙げられる。

有機ポリイソシアネート中のTMXDIの量は通常50重量%以上、好ましくは60%以上である。

高分子ポリオールとしては水酸基当りの分子量が通常500~3000の高分子ポリオールが挙げられる。

上記高分子ポリオールとしてはポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリマーポ

4

リオール、ポリカーボネートポリオールおよびこれらの二種以上の混合物が挙げられる。

ポリエーテルポリオールとしてはテトラヒドロフランの開環重合で得ることができるポリテトラメチレングリコール(PTMG)が挙げられる。ポリテトラメチレングリコールについては特開昭58-11518号公報に記載されている。また低分子ポリオールのアルキレンオキサイド付加物も使用できる。低分子ポリオールとしては、水酸基当りの分子量が通常30~500、好ましくは30~400のジオールたとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオールおよび3-メチル-1, 5-ペンタンジオール；水酸基当りの分子量が通常30~600、好ましくは40~500の低分子トリオールたとえばグリセリン、トリメチロールプロパン、およびこれらの二種以上の混合物などが挙げられる。アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1, 2-, 1, 3-または2, 3-ブチレンオキサイド、テトラヒドロフラン、スチレンオキサイド、エピクロルヒドリンおよびこれらの二種以上の混合物などが挙げられる。

ポリエステルポリオールとしては、ジカルボン酸、そのエステルもしくはハライドと低分子ポリオールとを重縮合させることにより得られるポリエステルポリオールが挙げられる。ジカルボン酸としては脂肪族ジカルボン酸(アジピン酸、セバチン酸、マレイン酸、ダイマー酸など)、芳香族ジカルボン酸(テレフタル酸、イソフタル酸など)およびそれらの無水物が挙げられる。ジカルボン酸のうちで好ましいものは脂肪族ジカルボン酸であり、とくに好ましいものはアジピン酸である。低分子ポリオールとしてはポリエーテルポリオールの項で記載したものが挙げられ、好ましいものはエチレングリコールおよび1, 4-ブタンジオールである。またラクトン類(ε-カプロラクトンなど)を低分子ポリオール(エチレングリコールなど)の存在下、開環重合させて得られるポリラクトンポリオールたとえばポリカプロラクトンジオール(PCL)も使用できる。

ポリマーポリオールは特開昭55-118948号公報記載のものが使用できる。

ポリカーボネートポリオールとしては前記低分

## 5

子ポリオール（2～3価のアルコール）と炭酸ジエステル（ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなど）より得られるものが挙げられる。

高分子ポリオールのうち、好ましいものはポリテトラメチレングリコールおよびポリエステルポリオール（とくにポリエチレンアジベートジオールおよびポリカプロラムトンポリオール）である。

低分子ポリオールとしてはポリエーテルポリオールの項で記載したものの、それらのアルキレンオキシドの低モル付加物（低分子量のもの）、低分子量のポリカプロラクトンポリオールおよびこれらの二種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものはエチレングリコール、トリメチロールプロパン、それらのアルキレンオキシド低モル付加物および低分子量のポリカプロラクトンポリオールである。

平均官能基数2.01以上のポリオールの例としては、1価水酸基当りの分子量が500～3000の二官能高分子ポリオールおよび水酸基当りの分子量が40～500の低分子トリオールからなるポリオールおよび10水酸基当りの分子量が500～2500の三官能高分子ポリオールおよび水酸基当りの分子量が30～400の低分子ジオールからなるポリオール、14水酸基当りの分子量が300～500の二官能ポリオールおよび水酸基当りの分子量が40～500のトリオールからなるポリオールおよび10水酸基当りの分子量が300～500の三官能ポリオールおよび水酸基当りの分子量が30～300のジオールからなるポリオールが挙げられる。

シソシアネート基を有するウレタンブレポリマー(a)において、有機ポリイソシアネートとポリオール類のNCO/OH当量比は通常1.3～3.0、好ましくは1.5～2.2である。ブレポリマー生成反応を行うに際し、反応を促進させるために公知の重合用触媒たとえばジブチルスズジラウレート、第一スズオクトエート、スタナスオクトエートなどの有機金属化合物、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデセン-7などの第三級アミン系化合物を使用することも可能である。

反応は通常、溶媒の存在下でおこなう。溶媒は一般にこの目的で使用されるものはすべて有効で、溶剤としては、たとえば、芳香族炭化水素

## 6

（トルエン、キシレン、トリメチルベンゼンなど）、エステル系（酢酸エチル、酢酸ブチルなど）、エーテル系（ジオキサン、セロソルブアセテートなど）、ケトン系（アセトン、メチルエチルケトンなど）およびこれらの二種以上の混合溶媒を挙げることができる。

反応温度は通常40～140℃、好ましくは60～120℃である。反応時間は通常3～10時間、好ましくは5～8時間である。

得られたイソシアネート基を有するウレタンブレポリマー(a)の分子量は通常500～10000、好ましくは700～8000である。分子量が500未満の場合は樹脂が硬くてもろくなるため耐チッピング性に好ましくない影響を与え、10000を越えた場合は良好な密着性が得難い。また、このブレポリマーのNCO%は通常1～20%、好ましくは2～15%である。

ブロック化ウレタンブレポリマー(1)を得るため使用されるブロック化剤としては、オキシム化合物〔アセトオキシム、ケトオキシムたとえばメチルエチルケトオキシム（MEKオキシム）、メチルイソブチルケトオキシム（MIBKオキシムなど）など〕；ラクタム類（ε-カプロラクタム、δ-バレロラクタム、γ-ブチロラクタムなど）；活性メチレン化合物〔マロン酸ジエステル（マロン酸ジエチルなど）、アセチルアセトン、アセト酢酸エステル（アセト酢酸エチルなど）など〕；フェノール類（フェノール、m-クレゾールなど）；アルコール（メタノール、エタノール、n-ブタノールなど）；水酸基含有エーテル（メチルセロソルブ、ブチルセロソルブなど）；水酸基含有エステル（乳酸エチル、乳酸アミルなど）；メルカプタン類（ブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタンなど）；酸アミド類（アセトアニリド、アクリルアミド、ダイマー酸アミドなど）；イミダゾール類（イミダゾール、2-エチルイミダゾールなど）；酸イミド類（コハク酸イミド、フタル酸イミドなど）およびこれらの二種以上の混合物が挙げられる。

これらのうちで好ましいものは、オキシム化合物、ラクタム類およびこれらの併用であり、特に好ましいものは、MEKオキシムおよび／またはε-カプロラクタムである。

これらのうちで比較的低温焼付けに好適なプロ

ツク化剤はイソシアネートの種類により異なるがイソシアネート基を再生する解離温度が一般に50~100℃の範囲内にあるものである。

ブロック化剤は上記反応の任意の段階で添加し反応させ、ブロック化ウレタンプレポリマー(1)を得ることができる。添加方法としては所定の重合終了時に添加するか、或は、重合初期に添加するかまたは重合初期に一部添加し、重合終了時に残部を添加する方法が可能である。好ましくは、重合終了時に添加する方法である。

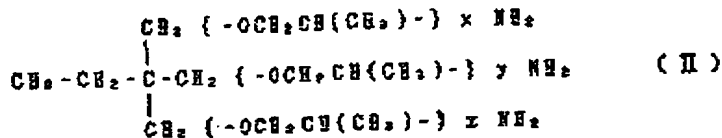
その添加量は、重合終了時に添加する場合は、NCOプレポリマーの遊離イソシアネート基に対して通常1当量以上、2当量未満、好ましくは1.05~1.5当量である。またブロック化剤を途中で加える場合、原料ポリイソシアネートのNCOの当量からポリオール類の当量を引いたものとブロック化剤をほぼ当量使用するのが好ましい。

ブロック化剤を添加する場合の反応温度は、通常、50~150℃である。反応に際し公知のウレタン重合用触媒を添加して反応を促進することも可能である。

またブロック化ウレタンプレポリマーは二種以



[式中、nは約2~50である。] または



[式中、x+y+zは約3~50である。]

で表されるポリオキシプロピレンポリアミンなどがあげられる。

本発明において、(ポリ)アルキレンポリアミンのオキシアルキレンエーテル②における(ポリ)アルキレンポリアミンとしては、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、(ポリ)エチレンポリアミン(例えばエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンなど)、(ポリ)プロピレンポリアミン(例え

\*上併用してもよくたとえばブロック化剤としてMEKオキシムよりなるブロック化ウレタンプレポリマーとブロック化剤としてε-カプロラクタムよりなるブロック化ウレタンプレポリマーの混合物があげられる。

本発明におけるポリオキシアルキレンポリアミン①としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、エチレンジアミン、などの開始剤にアルキレンオキサイド(例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1, 2-1, 3-または2, 3-ブチレンオキサイド、テトラヒドロフラン、スチレンオキサイド、エピクロロヒドリンおよびこれらの二種以上の混合物など)を付加重合して得られるポリオキシアルキレンジオール、トリオール、テトラオールなどのポリエーテルポリオールを、例えばアンモノリシスなどによつて末端の水酸基をアミノ基にかえたものが挙げられる。

ポリオキシアルキレンポリアミンの具体例としては、例えばポリプロピレングリコールまたはトリオールから誘導された一般式

ばプロピレンジアミン、ジプロピレントリアミン、トリプロピレントトラミンなど)、(ポリ)シクロアルキレンポリアミン(例えば1, 8-p-メタンジアミン、イソホロンジアミン、ジアミノシクロヘキサン、4, 4'-メチレンビスジシクロヘキシルアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンなど)が挙げられる。これらの内、好ましいものは、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミンである。これらのポリアルキレンポリアミンは2種以上併用してもよい。

(ポリ)アルキレンポリアミンのオキシアルキレンエーテル②としては、この(ポリ)アルキレンポリアミンのアルキレンオキサイド付加物があげられる。アルキレンオキサイドとしては、前述①で述べたものが挙げられる。アルキレンオキサイドは単独でも2種以上併用してもよく、後者の場合はブロック付加でもランダム付加でも両者の混合系でもよい。アルキレンオキサイドのうち好ましいものはエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドおよびこれらの併用である。この(ポリ)アルキレンポリアミンのオキシアルキレンエーテルの水酸基あたりの分子量は、通常30以上、好ましくは60~500である。

ポリオキシアルキレンポリアミンのケチミン③において、ポリオキシアルキレンポリアミンとしては前述のポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシプロピレントリアミンなどがあげられる。ポリアミド化合物のケチミン④において、ポリアミド化合物としては、エポキシ樹脂硬化剤として公知である、重合脂肪酸、一塩基酸および二塩基酸からなる少なくとも2種とポリアミン類とを反応させて得られるポリアミド化合物が挙げられる。

③のケチミンは上記に例示したポリオキシアルキレンポリアミンとケトンとの反応物であり、④のケチミンは上記に例示したポリアミド化合物とケトンとの反応物であるが、③、④の各ケチミンを形成するケトンとしては、たとえばアセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトンジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソプロピルケトン、ジブチルケトン、ジイソブチルケトンなどが挙げられる。好ましくはメチルイソブチルケトンである。

ケチミンはポリアミンとケトンの脱水縮合により製造できる。上記縮合反応は通常、吸水剤の存在下に水分を留出させながら行う。具体的にはポリアミンと化学当量論的に過剰のケトンを加え、かつ適当な溶媒(トルエン、キシレンなど)を添加した後に加熱、還流下、水分を分離しながら脱水縮合を行い、必要により過剰のケトンおよび溶媒を取り出すことにより製造できる。

①~④からなる群より選ばれる化合物2)は、ブロック化ウレタンプレポリマー(1)に対する硬化剤

成分である。(1)と(2)との加熱時の反応を促進することにより塗料適用時の加熱処理温度を低下または時間を短縮する目的で、通常用いられる触媒(例えばオクチル酸鉛、オクチル酸スズなどの有機金属化合物、トリエチレンジアミン、トリエチルアミンなどの第3級アミン化合物など)を併用することも可能である。本発明においてブロック化ウレタンプレポリマー(1)と化合物(2)のNCO/活性水素の当量比は、通常1/0.1~2、好ましくは1/0.5~1.5である。活性水素が0.1未満または2より大では硬化が不十分または耐チツピング性が不良となる。

該化合物(2)は単独で使用してもよく、また二種以上併用してもよい。①と③を併用することにより、塗装性を向上させることができる。また、②と③を併用することにより硬化性と塗装性を向上させることができる。

本発明の組成物には必要により顔料、充填剤および溶媒を配合することができる。顔料としては酸化チタン、カーボンブラック、ベンガラ、オキサイドエローなどの無機顔料およびフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどの有機顔料が挙げられる。

充填剤としてはクレー、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、アルミナ、シリカ、バライト、ヒル石、白土などが挙げられる。

また溶媒としてはウレタンプレポリマー製造時に使用した溶媒と同様のものが使用できる。

本発明の組成物はまた必要により緩衝剤誘導体塩化ビニル樹脂、フェノール樹脂、ケトン樹脂、合成ゴム、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、ロジン樹脂などの天然樹脂または合成樹脂；レベリング剤、クレ防止剤、消泡剤、界面活性剤、硬化促進剤、ハジ防止剤、顔料分散剤、帯電防止剤などの各種助剤などを使用することもできる。

本発明の組成物の処方の一例を示すと、たとえば下記の通りである。(%)は組成物の重量基準である。)

40 ブロック化されたイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー(1)

通常20~90% (好ましくは30~70%)

化合物2) [①~④から選択]

通常1~40% (好ましくは2~30%)

11

顔料および充填剤

通常 5~80% (好ましくは10~60%)

溶 媒 通常 10~70% (好ましくは20~50%)

その他の配合剤

通常 1~20% (好ましくは1~10%)

本発明の組成物は公知の方法で製造することができる。たとえば上記各成分を通常の混合装置(デイスパー、三本ロール、ボールミル、スチールミル、ペブルミル、アトライター、サンドミル、サンドグライNDER、ローミル、ボツトミル、羽根付高速攪拌機など)を用いて混合し、一液塗料化することにより得られる。

本発明の組成物は無処理の鉄板面あるいは化成処理された鉄板面に直接にまたは亜鉛メッキされた鉄板の表面に直接にまたはアニオン電着塗装面もしくはカチオン電着塗装面などの表面に任意の方法で塗装される。

塗装はエアースプレー塗装機、エアレススプレー塗装機、ホツトエアレススプレー塗装機などを用いて行うことができる。エアースプレー塗装機は必要な膜厚を得るのに時間を要するため、エアレススプレー塗装機を用いるのが好ましい。エアレススプレー塗装機の場合ストローク速度にもよるが通常1ストロークないし2ストロークで必要な膜厚を得ることができる。刷毛塗り、ローラー塗り、ヘラ付け塗りなどは、補修や複雑な部位に塗布する際に利用できる。

本発明の組成物の焼付温度は通常90℃以上、好ましくは100~170℃、特に好ましくは、110~150℃である。焼付時間は通常120分以内、好ましくは、10~80分である。

本発明の組成物により形成される乾燥膜厚は通常30~500 $\mu$ 、好ましくは50~350 $\mu$ である。膜厚が30 $\mu$ 未満では、耐チツピング性が不十分であり一方500 $\mu$ を越えるとワキ、ダレなどの不具合が生じやすくなる。

本発明の組成物により形成される塗膜の上に通常中塗り塗料が塗装され、さらに上塗り塗料が塗装される。

中塗り塗料の塗装は、本発明の組成物が未乾燥の場合であつてもウェット・オン・ウェットで塗装することができるし、また硬化乾燥であつても塗装することができる。(ドライ・オン・ウェット)。

12

中塗り塗装は、上塗り塗膜の光沢の向上や塗膜面の細い凹凸を埋めるために使用することができる。通常エポキシ樹脂系塗料、メラミンアルキッド樹脂系塗料などが使用される。塗装法としては吹付塗装法、静電塗装法などが挙げられる。また中塗り塗装は、省略される場合もある。

また上塗り塗料は、美観を目的として使用することができる。通常メラミンアルキッド樹脂塗料、熱硬化型アクリル樹脂塗料などが使用され中塗り塗料と同様な方法で塗装される。

前記のようにして通常の中塗り塗料をウェット・オン・ウェットで塗装したのち、なんらの予備乾燥を経ることなく約120~170℃の通常の焼付温度にて硬化乾燥させることもできる。

本発明の組成物は下地塗装の硬化乾燥後の塗膜上に適用するほか中塗り塗料硬化塗膜や上塗り塗料硬化塗膜上などあらゆる工程で用いることができる。

#### 【実施例】

以下実施例により本発明をさらに説明するが本発明はこれに限定されるものではない。

実施例中の部は重量部を示す。

#### 実施例 1

$\alpha$ 、 $\alpha'$ 、 $\alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネート259部、ポリテトラメチレングリコール(分子量=1000)212部、トリメチロールプロパン28部、カルビトールアセテート400部を、窒素気流下、80~100℃で5時間反応させ、次いでジブチルチンジラウレート0.1部を加え、さらに3時間反応させNCO%が8.9%(固形分換算)のウレタンプレポリマーを得た。次いでMEKオキシム101部を添加しさらに60~80℃で3時間反応させた後、赤外吸収スペクトルによりイソシアネート基が消失していることを確認した。

かくして固形分60%のブロック化されたイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー溶液を得た。このブロック化されたイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー溶液を用いて以下の配合割合で耐チツピング塗料組成物を作成した。ブロック化されたイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー溶液 100部  
ポリオキシプロピレントリアミン(分子量約450)(ジエファーマンT-403(三井テキサコケミカル製)) 16部

## 13

炭酸カルシウム 80部  
チタン白 5部  
カーボンブラック 1部  
芳香族系石油ナフサ（沸点範囲100~200℃） 30部

次にエポキシ系カチオン電着塗料を電着塗装後焼付け硬化した防錆下塗り塗膜を形成せしめた銅板〔以下、電着塗装板ともいう〕に上記耐チッピング塗料組成物をエアレス塗装機にて乾燥後の膜厚が200 $\mu$ となるように塗装し、120℃×15分の条件で焼付け硬化を行った。

## 実施例 2

実施例1のブロック化されたイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー溶液を用いて以下の配合割合で耐チッピング塗料組成物を作成した。

ブロック化されたイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー 100部  
ジエチレントリアミンのPO付加物（分子量=400） 9部  
炭酸カルシウム 80部  
チタン白 5部  
カーボンブラック 1部  
芳香族系石油ナフサ（沸点範囲100~200℃） 30部

この耐チッピング塗料組成物を実施例1と同様の方法で焼付け硬化させた。

## 実施例 3

実施例1のブロック化されたイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー溶液を用いて以下の配合割合で耐チッピング塗料組成物を作成した。

ブロック化されたイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー 100部  
ポリオキシプロピレントリアミン（分子量約450）とメチルイソブチルケトンからのケチミン（全アミン価248） 24部  
炭酸カルシウム 80部  
チタン白 5部  
カーボンブラック 1部  
芳香族系石油ナフサ（沸点範囲100~200℃） 30部

この耐チッピング塗料組成物を実施例1と同様の方法で焼付け硬化させた。

## 実施例 4

$\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネート210部、ポリカプロラクトンジオー

## 14

ル（分子量=1000）287部、ポリカプロラクトントリオール（分子量=300）29部およびカルビトールアセテート400部を、実施例1と同様の操作で反応させNCO%が3.9%（固形分換算）のウレタンプレポリマーを得た。次いでMEKオキシム74部を添加し実施例1と同様の操作で反応させブロック化ウレタンプレポリマー(A)を得た。

また上記と同じウレタンプレポリマーに $\epsilon$ -カプロラクタム97部を添加し100℃で3時間反応させてブロック化ウレタンプレポリマー(B)を得た。

上記(A)および(B)のブロック化ウレタンプレポリマーを1/1(重量比)で混合してブロック化ウレタンプレポリマー溶液(C)を得た。これを用いて以下の配合割合で耐チッピング塗料組成物を作成した。

ブロック化ウレタンプレポリマー溶液(C) 100部  
ポリオキシプロピレントリアミン（分子量約450）（ジェファーマミンT-403（三井テキサコケミカル製）） 7部  
ジエチレントリアミンとメチルイソブチルケトンからのケチミン（全アミン価約280） 9部  
炭酸カルシウム 80部  
チタン白 5部  
カーボンブラック 1部  
芳香族系石油ナフサ（沸点範囲100~200℃） 30部

この耐チッピング塗料組成物を実施例1と同様の方法で焼付け硬化をさせた。

## 比較例 1

実施例1の $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネートをトリレンジイソシアネートに代えた以外は、実施例1と同様に実施した（ただし、トリレンジイソシアネートの反応温度は70~80℃とした。）、ブロック化されたイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー溶液を得た。このブロック化されたイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー溶液を用いて実施例1と同様に、耐チッピング塗料組成物を作成し、同様に焼付け硬化した。なお、ブロック化されたイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー溶液および耐チッピング組成物の割合は各々以下の通りである。

〔ブロック化されたイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー溶液〕  
トリレンジイソシアネート 210部

ポリテトラメチレングリコール (分子量=1000) 242部  
 トリメチロールプロパン 32部  
 カルピトールアセテート 400部  
 メチルエチルケトオキシム 116部  
 【耐チツピング組成物】  
 ブロック化されたイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー 100部  
 ポリオキシプロピレントリアミン (分子量約450) (ジェファーマミンT-403(三井テキサコケミカル 18部  
 特製) 18部  
 炭酸カルシウム 80部  
 チタン白 5部  
 カーボンブラック 1部  
 芳香族系石油ナフサ (沸点範囲100~200℃) 30部  
 比較例 2  
 比較例1のブロック化剤をMEKオキシムからε-カプロラクタムに代えた以外は比較例1と同様の方法でブロック化されたイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー溶液を得た (ただし、ε-カプロラクタムのブロック化の温度は80~100℃とした)。このブロック化されたイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー溶液を用いて実施例1と同様の方法で、耐チツピング塗料組成物を作成し、同様に焼付けを行ったが、硬化に至らなかった。  
 なお、ブロック化されたイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー溶液および耐チツピング組成物の割合は各々以下の通りである。  
 【ブロック化されたイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー溶液】  
 トリレンジイソシアネート 210部  
 ポリテトラメチレングリコール (分子量=1000) 242部  
 トリメチロールプロパン 32部  
 カルピトールアセテート 422部  
 ε-カプロラクタム 150部  
 【耐チツピング組成物】  
 ブロック化されたイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー 100部  
 ポリオキシプロピレントリアミン (分子量約450) (ジェファーマミンT-403(三井テキサコケミカル 18部  
 特製) 18部  
 炭酸カルシウム 80部

チタン白 5部  
 カーボンブラック 1部  
 芳香族系石油ナフサ (沸点範囲100~200℃) 30部  
 試験例 1  
 実施例1~4および比較例1で得られた耐チツピング塗料組成物の焼付け塗膜の密着性、塗装性、耐チツピング性、貯蔵安定性、の評価結果を表-1に示す。  
 塗膜試験方法  
 密着性 (ゴバン目安)  
 100×100×0.8mmの電着塗装板に200μ厚 (乾燥後) で耐チツピング塗料組成物を塗布焼き付けた試料に1mm角のクロスカット (面積: 1cm<sup>2</sup>) を入れる。次いでセロテープにて剝離テストを行い、密着・残留する1mm角塗膜の数を調べた。表示は分子に残留数を、分母にはじめにクロスカットした数を示した。  
 塗装性  
 塗料組成物をエアレススプレーを用い200μの膜厚になるように電着塗装板に吹き付け120℃×15分焼付けた後、硬化塗膜の外観 (フクレ、ワキなど) を調べた。  
 耐チツピング性  
 100×100×0.8mmの電着塗装板に200μ厚 (乾燥後) で耐チツピング塗料組成物を塗布焼き付けた試料に、さらに通常用いられる中塗り塗料 (メラミン・アルキッド樹脂) を塗装し焼き付けた後 (中塗り乾燥膜厚: 30μ、焼付け条件: 140℃×20分)、JIS B-1181に規定する3種-M-4形状の鉄六角ナットを2mの高さから管径20mmの筒を通してナットの落下方向に対して45°の角度を有する各試料板上に落下せしめ、塗膜のキズが金属面に達するまでの落下ナットの総重量を表-1に示した。  
 貯蔵安定性  
 耐チツピング塗料組成物を40℃×10日間貯蔵し、貯蔵前後の塗料の粘度増加率 (%) を調査した。

表 - 1

試験項目	密着性	塗装性	耐チツピング性 (kg)	貯蔵安定性
実施例 1	100/100	良好	36	18



17

試験項目	密着性	塗装性	耐チツピング性(kg)	貯蔵安定性
実施例 2	100/100	良好	31	10
実施例 3	100/100	良好	34	12
実施例 4	100/100	良好	40	10
比較例 1	100/100	フクレ・ワキ発生	17	3日でゲル化

## 【発明の効果】

本発明の耐チツピング塗料組成物は従来のものに比べて低温、短時間で下地の電着塗膜に対し、

18

密着・硬化し、かつ塗装性、耐チツピング性および貯蔵安定性に優れている。そのため車両などに適用した場合優れた防錆性を発揮する。

また、従来ブロック化されたイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーとポリオール組成物およびモノアルコールからなる一液樹脂組成物も知られているが、低温硬化性および塗装性の点で不十分であった。しかし、本発明の組成物はこれらの点でも優れている。

10 上記効果を奏することから本発明の耐チツピング塗料は生産性向上が期待できる防錆塗料として自動車用などにとくに有用である。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**